

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-228548

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int. Cl. ⁸
C07C 57/075

識別記号

庁内整理番号
9356-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全4頁)

(21) 出願番号 特願平6-315188

(22) 出願日 平成6年(1994)12月19日

(31) 優先権主張番号 特願平5-326644

(32) 優先日 平5(1993)12月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 河崎 恭輔

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72) 発明者 吉村 博

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(72) 発明者 守谷 修

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の精製方法

(57) 【要約】

【目的】 気相接触酸化法アクリル酸を重合物の生成を抑制しつつ効率的に精製しうる方法を提供することを目的とする。

【構成】 気相接触酸化法アクリル酸にヒドラジン化合物およびジチオカルバミン酸銅を添加した後、100℃以下で蒸留することを特徴とする。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 気相接触酸化法アクリル酸にヒドラジン化合物およびジチオカルバミン酸銅を添加した後、100℃以下で蒸留することを特徴とするアクリル酸の精製方法。

【請求項 2】 フェノール化合物をさらに添加する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 ジチオカルバミン酸銅がジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅、エチレンジチオカルバミン酸銅、テトラメチレンジチオカルバミン酸銅、ペンタメチレンジチオカルバミン酸銅、ヘキサメチレンジチオカルバミン酸銅またはオキシジエチレンジチオカルバミン酸銅である請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 フェノール化合物がフェノール、ハイドロキノン、メトキノン、カテコールまたはクレゾールである請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 ヒドラジン化合物が抱水ヒドラジン、フェニルヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジンである請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、アクリル酸の精製方法に関する。更に詳しくは気相接触酸化法アクリル酸を蒸留により精製する方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 アクリル酸を気相接触酸化により製造する方法は工業的製法としてよく知られた方法であるが、製造工程においてフルフラール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類やアセトン等のケトン類等が副生することが知られている。

【0003】 近年アクリル酸は紙おむつ等の吸水性樹脂原料としてその需要が増加しつつあるが、かかる用途においては高純度のものが要求されている。このため工業的には蒸留によるアクリル酸の精製が行われる。しかしながら上記した気相接触酸化によるアクリル酸中の不純物、特にフルフラールは通常の蒸留による除去が困難であり、かかる不純物を除去せずにアクリル酸重合体の原料として用いると重合反応時に反応の遅延、重合度の低下、重合物の着色等の問題が生じる。

【0004】 この問題を解決するために、アクリル酸の蒸留に際してヒドラジン化合物を添加する方法が提案されている。この方法は前記不純物の除去に関しては効果があるものの、蒸留時にアクリル酸の重合を引き起こすという問題がある。重合物の生成は、蒸留塔リボイラー伝熱面への付着による伝熱性能の低下をもたらすばかりでなく、蒸留塔の能力低下や蒸留塔内での閉塞を引き起こすことにもなりかねないので、かかる重合物の生成を抑制しうる方法が望まれていた。本発明の目的は気相接

触酸化法アクリル酸を重合物の生成を抑制しつつ効率的に精製しうる方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、気相接触酸化法アクリル酸の精製方法について鋭意検討を行ったところ、気相接触酸化法アクリル酸にヒドラジン化合物およびジチオカルバミン酸銅を添加した後、蒸留する方法が上記の目的を達成しうることを見だし、さらに検討を加えて本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明は、気相接触酸化法アクリル酸にヒドラジン化合物およびジチオカルバミン酸銅を添加した後、100℃以下で蒸留することを特徴とするアクリル酸の精製方法に関するものである。

【0007】 以下本発明を詳細に説明する。本発明において使用されるアクリル酸は、プロピレンおよび／またはアクロレインを気相接触酸化することによって得られたいわゆる気相接触酸化法アクリル酸であり、通常は不純物として、製造工程において副生するフルフラール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類やアセトン等のケトン類等を含むものである。

【0008】 ヒドラジン化合物としては、例えば、抱水ヒドラジン、フェニルヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン等をあげることができる。ヒドラジン化合物の添加量は、不純物量等により左右されるので一概に限定されないが、通常アクリル酸に対して約 50 ppm ~ 5000 ppm、好ましくは約 200 ppm ~ 3000 ppm である。これによりアクリル酸中に含まれる、アクリル酸を重合反応の原料として用いたときに悪影響を与える前記不純物、特に蒸留時アクリル酸に同伴しやすいフルフラールを除くことができる。

【0009】 用いられるジチオカルバミン酸銅としては、ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジプロピルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅等のジアルキルジチオカルバミン酸銅、エチレンジチオカルバミン酸銅、テトラメチレンジチオカルバミン酸銅、ペンタメチレンジチオカルバミン酸銅、ヘキサメチレンジチオカルバミン酸銅等の環状アルキレンジチオカルバミン酸銅、オキシジエチレンジチオカルバミン酸銅等の環状オキシジアルキレンジチオカルバミン酸銅などを挙げることができる。入手性の点ではジアルキルジチオカルバミン酸銅が好ましい。

【0010】 ジチオカルバミン酸銅の添加量は、不純物量等により左右されるので一概に限定されないが、アクリル酸に対して通常約 1 ~ 100 ppm、好ましくは約 5 ppm ~ 80 ppm、更に好ましくは約 10 ppm ~ 50 ppm である。ジチオカルバミン酸銅の量が過少な場合には特に蒸留初期時の重合防止の効果が十分ではない。過度の添加は重合防止効果上は特に問題はないが、蒸留時に缶液中のジチオカルバミン酸銅濃度が高くなりすぎることによる装置の腐食を起こすおそれがあるので

好ましくない。

【0011】ヒドラジン化合物、ジチオカルバミン酸銅の添加方法は特に制限されるものではないが、例えば、それぞれを直接アクリル酸に添加する方法や、適当な有機溶剤にそれぞれまたはその両方を溶解して添加する方法を挙げることができる。その添加温度も適宜決めることができる。これらは例えばアクリル酸製造直後に添加することもできるが、蒸留を行う直前に添加することが好ましく、工業的には蒸留装置へ供給されるアクリル酸の供給原液中や蒸留によって蒸留缶液側に還流される液中に溶解させて供給するのが通常である。

【0012】また、本発明においてはヒドラジン化合物、ジチオカルバミン酸銅の他にフェノール化合物を添加すると、さらに本発明の効果が向上するので好ましい。用いられるフェノール化合物としては、フェノール、ハイドロキノン、メトキノン（*p*-メトキシフェノール）、カテコール、クレゾール等を挙げることができる。

【0013】フェノール化合物の添加量は、不純物量等により変わりうるが、通常アクリル酸に対して約10ppm～500ppm、好ましくは約50ppm～300ppmである。また、その他の添加物、たとえばフェノチアジン、マンガン塩等をさらに添加してもよい。これらの添加は前記と同様に行うことができる。

【0014】こうしてヒドラジン化合物およびジチオカルバミン酸銅が添加されたアクリル酸は蒸留に付され、不純物が除かれる。その方法は特に制限されるものではないが、例えば単蒸留、精密蒸留等種々の方法が適用できる。具体的には特開昭49-30312号公報の実施例に示された方法等を適用することができる。また該蒸留は連続式、バッチ式のいずれにおいても適用される。工業的には連続式が好ましい。

【0015】該蒸留における装置の接液面の材質は、例えばSUS304、SUS316等のステンレス鋼などを用いることができる。蒸留温度は100℃以下、好ましくは80℃以下、さらに好ましくは70℃以下である。

【0016】アクリル酸の滞留時間は蒸留温度によるが、蒸留温度が80～100℃の場合には通常5時間以

下、好ましくは3時間以下、さらに好ましくは1時間以下である。蒸留温度が70～80℃の場合には通常20時間以下、好ましくは10時間以下、さらに好ましくは5時間以下である。蒸留温度が70℃以下の場合には通常40時間以下、好ましくは20時間以下、さらに好ましくは10時間以下である。また蒸留缶液の濃縮率は蒸留の種類、蒸留温度および時間、不純物の種類および量等により変わりうるが、通常はジチオカルバミン酸銅の濃度を1重量%以下に保つように制御することが装置の腐食防止の点で好ましい。

【0017】

【発明の効果】本発明の方法によれば、気相接触酸化法アクリル酸の精製を、蒸留時の重合を防止しつつ効率的に行うことができる。これにより気相接触酸化法アクリル酸に含まれ、アクリル酸を重合反応の原料として用いたときに悪影響を与える不純物を除くことができ、その工業的価値は大きい。

【0018】

【実施例】以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げるが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

不純物としてフルフラール200ppmを含む粗アクリル酸1kgに、ジブチルジチオカルバミン酸銅を20ppm（対粗アクリル酸）および抱水ヒドラジンを0.1重量%（対粗アクリル酸）になるように添加し、エバポレータを用い、50 Torr、69℃で真空蒸留を実施し、1時間で200倍に濃縮した。蒸留中および蒸留後、釜液中に重合物の生成は殆ど認められなかった。また、留出液中のフルフラールの分析を行ったところ、1ppm以下であった。

【0019】実施例2～5

ジブチルジチオカルバミン酸銅の添加量およびさらに加える添加物の種類およびその添加量を表1に示す如く変えた以外は、実施例1と同様に操作した。結果を表1に示す。尚、添加量はいずれも粗アクリル酸に対する量である。

【0020】

【表1】

BEST AVAILABLE COPY

実施例 No.	ジブチルジ チオカルバ ミン酸銅の 添加量	さらに加える 添加物		缶液中の 重合物の 生成状況 *	精製アクリ ル酸中のフ ルフラールの 濃度
		種 類	添加量		
2	50 ppm	添加せず	0	○	<1ppm
3	80 ppm	添加せず	0	○	<1ppm
4	50 ppm	メトキノン	100ppm	◎	<1ppm
5	50 ppm	メトキノン フェノチアジン	100ppm 200ppm	◎	<1ppm

* ◎：全く認められない

○：殆どみとめられない

【0021】比較例1～5

ジブチルジチオカルバミン酸銅を添加せず、添加する添
加物の種類およびその添加量を表2に示す如く変えた以 20

外は、実施例1と同様に操作した。結果を表2に示す。
尚、添加量はいずれも粗アクリル酸に対する量である。

【0022】

【表2】

	添加物の種類	添加量	缶液中の重合物生成状況
比較例 1	メトキノン	200ppm	蒸留開始10分後に白濁が発生し 最終的に大量の重合物が容器壁 面に付着した。
比較例 2	ハイドロキノン	200ppm	蒸留開始10分後に重合物の容器 壁面への付着が発生し、最終的 に大量の重合物が該壁面に付着 した。
比較例 3	メトキノン フェノチアジン	100ppm 200ppm	蒸留開始10分後に白濁が発生し 開始30分後に重合物の容器壁面 への付着が発生し、最終的に大 量の重合物が該壁面に付着した
比較例 4	ハイドロキノン 酢酸マンガン	200ppm 50ppm	開始10分後に重合物の容器壁面 への付着が発生し、最終的に大 量の重合物が該壁面に付着した
比較例 5	メトキノン ジブチルジチオカル バミン酸マンガン フェノチアジン	100ppm 50ppm 200ppm	蒸留開始10分後に白濁が発生し 開始30分後に重合物の容器壁面 への付着が発生し、最終的に大 量の重合物が該壁面に付着した

BEST AVAILABLE COPY